

特別講演

□ 第171回春季講演大会渡辺義介賞受賞記念特別講演
(平成28年3月23日)

石炭化学の進展（製鉄業とともに）

Development of Coal Chemistry (with Steel Industry)

勝山憲夫

Norio Katsuyama

新日鉄住金化学（株） 代表取締役社長
(現 取締役相談役)



*脚注に略歴

1 はじめに

この度、栄えある渡辺義介賞を頂き、身に余る光栄と思います。これは、ひとえに社内外の皆様方の御指導・御支援のお蔭と心より感謝申し上げます。本報告では、新日鉄住金化学が製鉄業とともに歩んで参りました石炭化学の歴史、石炭化学を基礎に展開した事業、そして今後の事業展開について述べたいと思います。

2 タール・軽油の石炭化学（歴史と進展）

2.1 タール・軽油処理の歴史

1901年の官営八幡製鐵所第一高炉の操業開始から6年後にはタール蒸留を開始し、弊社の前身である化工部の歴史が始まりました。1915年には軽油処理工場を稼働させています。タール蒸留により生産されたピッチは、当初艦船の燃料として使用されていましたが、その重油化に伴い大正末期にはアルミ電極用ピッチ・人造黒鉛電極用ピッチへの進出を図りました。

戦後の混乱で設備休止を余儀なくされ、旧日本製鐵の解体、広畑製鐵所が戦後賠償の議論対象になる等の紆余曲折がありました。1956年に弊社の前身である八幡化学工業が八幡製鐵から独立し、鉄鋼副産物処理からの脱皮・石炭化学への挑戦を開始し、様々な工場を建設し、石炭化学を発展させてきました。

石油系に比較し劣位であった軽油処理プロセスを全面的に見直し、1959年に軽油水素添加プロセスであるベンゾール精

製・蒸留設備を戸畑地区で稼働させています。試運転では、原料中の残渣や重合しやすい物質による閉塞問題、局所コーキングトラブル、脱硫率未達等、多くの問題が発生しましたが、八幡製鐵所戸畑地区のコークス炉稼働半年前には、弊社側での準備を整えることができました。この後、石炭化学系各社が同様な加圧水素添加式の軽油精製設備を検討することになります。

軽油処理設備は濃縮した有害成分の影響で腐食に悩まされてきました。シアンや硫化水素、微量なアンモニア分が原因であり、設備内にテストピースを挿入し、腐食メカニズム探索・材料選定に没頭した記録が残っています。この頃は、オーステナイト系ステンレス鋼やチタンが高価であり、利用が困難であったという時代背景もありました。その後も能力増強・操業の安定化・品質向上への弛みない努力が積み重ねられてきましたが、その成果は、大分BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）設備新設でのプロセス選定・設備設計に活かされています。

COGから得られるエチレンは、原料が自給可能なスチレンモノマーの製造用としました。鉄鋼副産物から得られる原料だけでは、競争力のある大量の製品を造ることはできず、石油化学コンビナートを手掛ける必要があり、戸畑で培った技術を持って、大分石油化学コンビナートに進出してベンゼン工場・スチレンモノマー工場を建設しました。

2.2 コークス炉からの副産物

新日鉄住金では、概ね年間1,500万tonのコークスを製造していますが、タール65万ton・軽油30万ton・COG63億Nm³

* 昭和50年京都大学大学院金属加工学科を修了後、新日本製鐵（株）に入社。広畑製鐵所副所長などを経て、平成17年取締役広畑製鐵所長、平成21年常務執行役員名古屋製鐵所長、平成23年代表取締役副社長（技術開発本部長）を経て、平成25年新日鉄住金化学（株）代表取締役社長、平成28年7月より現職。

という膨大な量の副産物が並産されます。弊社は新日鐵住金グループ内の化学部門として、タール・軽油を様々な石炭化学製品に加工・出荷しています。

図1に、コークス炉からの発生物がタール・軽油や精製COGに加工される一般的な工程図を示します。コークス炉から発生する生ガスはガス冷却工程で冷却し、脱硫・脱安工程でガス中の硫黄分及びアンモニア分を硫酸アンモニウム(硫安)として回収し、更にガス中の軽油成分を除いて精製COGとなり、製鐵所内で利用されています。タール分は静置式・遠心式のデカンターを通して脱水・脱スラッジされて、製品となります。COG中の軽油分は、脱硫後に、軽油捕集工程で捕集されます。

脱硫工程のHIROHAXは広畑で開発したプロセスで、COG中の硫化水素は高温・高圧下で酸化し硫酸となり、アンモニアと反応して最終的には硫安になります。pH1程度の強酸性下で250℃以上の高温・高圧に耐えられる材料を試行錯誤しながら選定した記録が残っています。現在は活性汚泥処理によって安水中のシアン等を処理していますが、これも1970年代に旧八幡技研と共同で、活性汚泥のシアン事前処理設備として自社開発・実機化しました。弊社の研究者たちは、COG脱硫や排水処理技術等の生産活動維持のための環境保全技術の開発にも怠りなく取り組んできました。

2.3 タール蒸留による化学製品

17世紀初頭に英国でコークスの生産が開始されましたが、その副産物は当初防食用途で使用されていました。18世紀に入ると製鉄技術の進歩・照明用都市ガス技術の進歩でコークス需要が急速に高まり、多量のコールタール処理が必要とな

り、その利用技術が進歩しました。19世紀に入り、タール中の成分の解析が進み、クレオソートを分離して防腐剤としたり、アニリンから染料を合成したりして、コールタールの蒸留が産業化していきました。日本は、この時代からタール蒸留の歴史に参入しました。

タールは、コークス炉での石炭配合、炉温、調湿炭の有無等により多様な性質を持つ約400種類の有機物の混合体であり、その有機物構成も製鐵所によって違っています。電炉用電極等に加工されるピッチコークスは特に品質基準が厳しく、「製鐵所毎に特徴の相違するタールをどう調合するか」という原料配合設計から製造工程が始まります。

図2に、タール蒸留から加工される製品を示します。調合タールは蒸留工程で分留され、軽油分は軽油加工工場へ、洗浄油はコークス工場の軽油捕集工程に送られ、COGからの軽油捕集油として使用されます。この洗浄油がないと、COGから軽油やナフタリンはうまく取れません。蒸留の結果、重い成分として抽出されるピッチはピッチコークスへ加工します。その副産物のコーカー油とタール蒸留で分留されたアントラセン油はカーボンブラック工場で加工されます。

カルボル油・ナフタリン油は、脱酸・塩基抽出・各精製工程を経て、様々な石炭化学製品に加工されます。ピリジンは酸化剤や農薬、溶剤として、キノリンは有機高分子・染料・農薬の合成中間体となる他、消毒剤・保存剤・溶剤としても用いられます。ナフタリンは無水フタル酸の原料・染料・界面活性剤として使用されます。無水フタル酸は合成樹脂のモノマー・塩化ビニル等、熱可塑性樹脂の可塑剤として用いられます。フェノールはポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料となるビスフェノールAに加工しています。

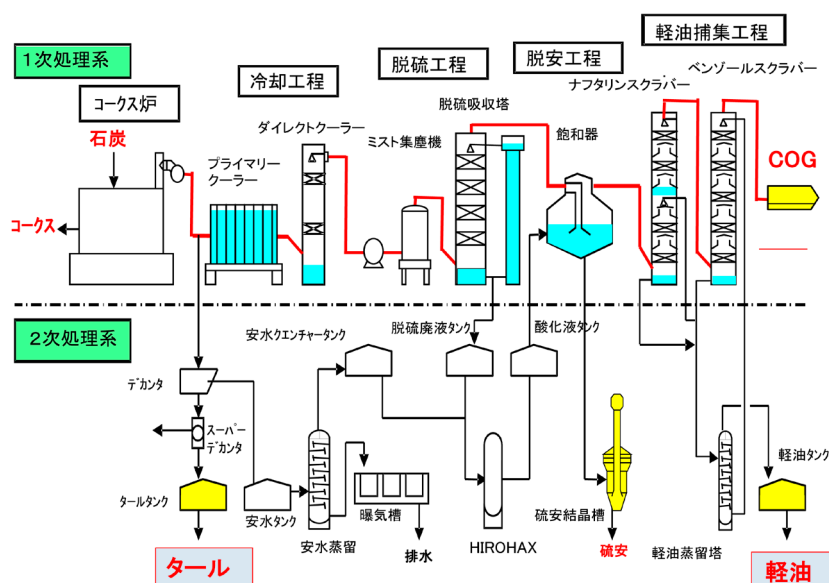


図1 コークス炉からの副産物

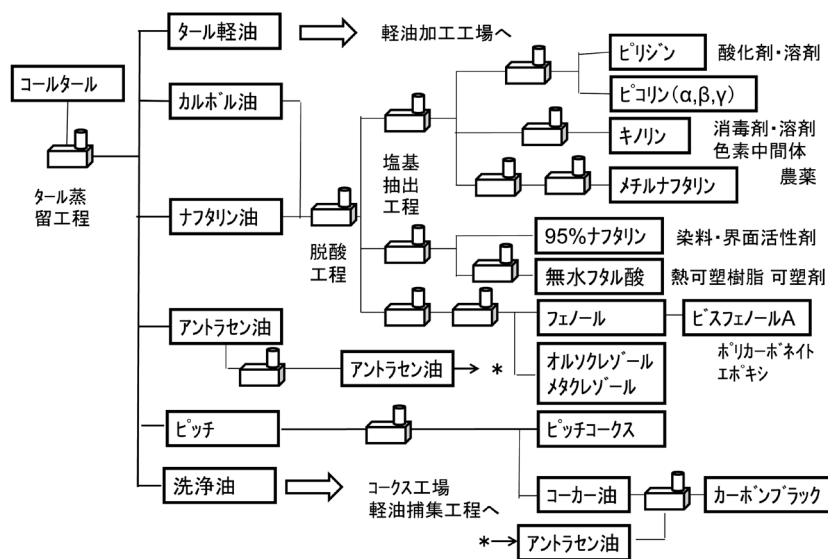


図2 タール蒸留による化学製品

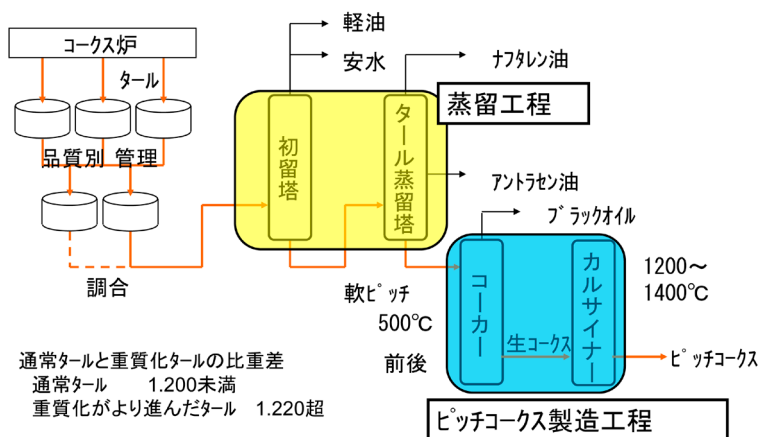


図3 ピッチコークス製造工程

2.4 ピッチコークス製造工程

図3にピッチコークスの製造工程を示します。製造する製品に適した配合でタールを調合し、蒸留処理を行います。蒸留後の最も重質な部分が軟ピッチとしてピッチコークス製造設備に送られます。蒸留後の軟ピッチは500℃前後の温度で、24時間かけてコークドラムに装入した後、重縮合・固化した生コークスが高圧水で冷却・破碎され、整粒・静置脱水後に、カルサイナーと呼ばれるキルンに装入されて、約2時間かけて1200℃～1400℃の温度まで熱処理（か焼）され、ピッチコークスとなります。

図4にピッチコークスの主要用途を示します。ピッチコークスは、人造黒鉛電極（電気炉用電極）や特殊炭素材料に加工され、一部は再度製鉄工程に戻っています。

2.5 特殊炭素製品

図5に特殊炭素材料の製造工程を示します。特殊炭素材料は、九州工場で製造したピッチコークスに広畑工場で製造したバインダピッチを混合・混練し、押し出し成型・CIP成型後に、約1000℃の温度で約30日間かけて焼成します。焼成したものに、広畑工場で製造した含浸ピッチを含浸させ、再度約3000℃の高温で10日間から2週間にわたって黒鉛化・加工処理を施すことで製品となります。製造上のキーポイントは、原料の調合・成型・焼成温度パターンであり、長年操業ノウハウを積み重ねてきています。最終工程の直接通電加熱炉（アチソン炉）では、製品を炉に入れて、周辺部をカーボン粉で埋め、直接通電加熱します。製品温度は3000℃まで上がりますが、この高温領域では、なかなか温度が正確に測定できません。製品の焼成具合で刻々と変わる電気抵抗値や電流・電圧データを睨みながら、微妙な調整をしていきます。

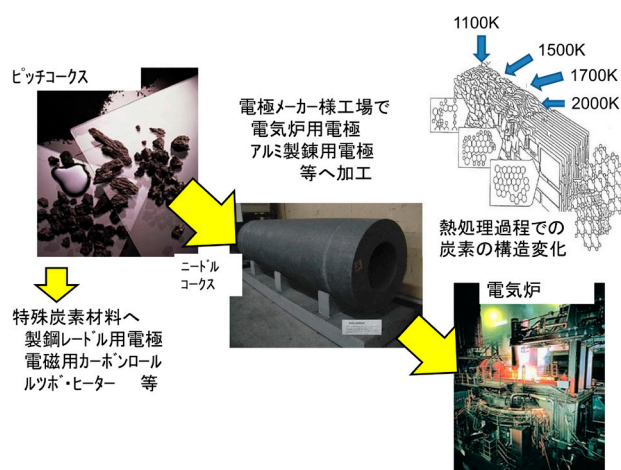


図4 ピッチコークスの用途

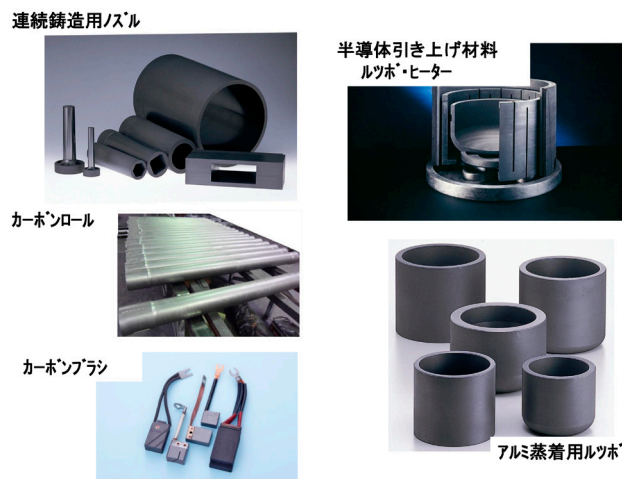


図6 特殊炭素製品の用途

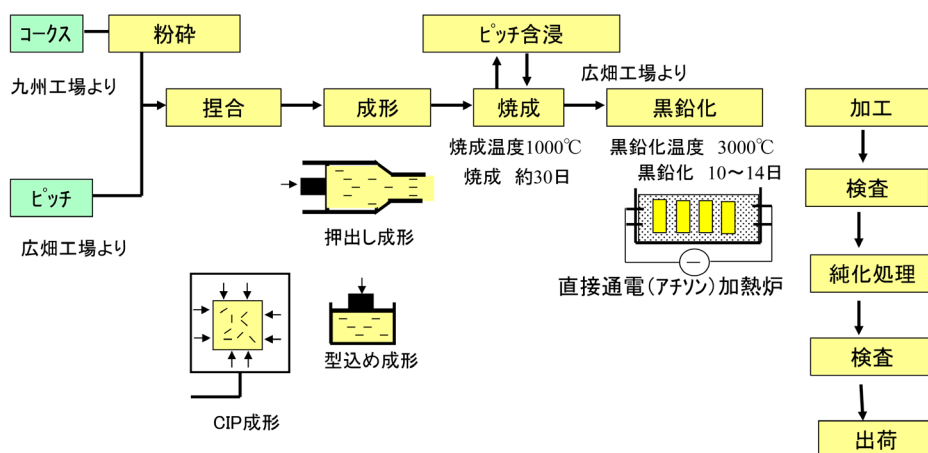


図5 特殊炭素製品製造工程

人造黒鉛電極以外の炭素材料としては、製鉄業では製鋼連続铸造用ノズルや電磁鋼板用カーボンロール等に、その他には、太陽光発電用シリコンの製造工程や半導体工場で使用されるような特殊用途坩堝・カーボンヒーター、放電加工用電極、等の用途があります。(図6)

2.6 カーボンブラック

図7は、微粒子カーボンの生産設備例です¹⁾。反応炉では、700～800℃に予熱された空気で燃料を完全燃焼させて、カーボンブラック生成に必要な熱源を確保し、その後、原料を供給して不完全燃焼状態とし、雰囲気温度1700～1900℃弱でカーボンブラックを生成させます。反応炉に供給された原料は蒸発し、気相状態で熱分解による脱水素反応と重縮合による環化反応を繰り返して多環芳香族へ成長し、飽和蒸気圧に達して液滴として凝縮します。その後、液滴同士が衝突・合体して凝集体を形成するとともに炭素化が進み、ナノオー

ダーの炭素粒子が凝集したカーボンブラックが生成します。生成する雰囲気温度が高いほど、ガス流速が速いほど微粒子なカーボンブラックが生成します。また、反応停止までの滞留時間が短いほどカーボン表面の化学的活性度の高いカーボンブラックが生成します。

原料供給からクエンチ水による反応停止までの滞留時間は数ミリ秒であり、短時間の反応を制御するのがキーポイントです。カーボンブラックは、ゴムに混ぜた場合、強度や耐摩耗性が向上するという性能があり、主にタイヤメーカー様に出荷しています。タイヤ接地部の要求性能は、制動性(安定性)すなわちタイヤが微小変形して路面に食いつくこと、低い転がり抵抗(低燃費)すなわち変形によるゴムの発熱防止、そして寿命につながる耐摩耗性が大きな要素であり、カーボンブラックは、タイヤの品質向上に大切な役割を担っています。タイヤには数種類のカーボンブラックが使用されており、タイヤ重量の約25%を占めています。

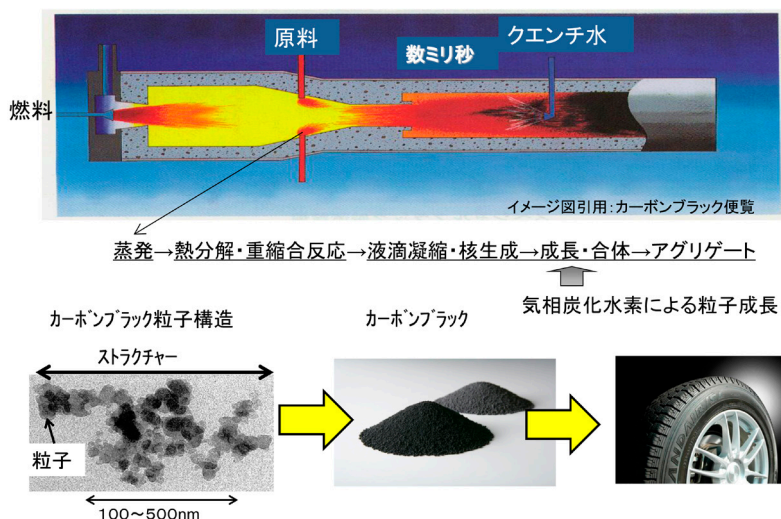


図7 コークス油・ブラックオイルを原料としたカーボンブラック製造工程とその用途

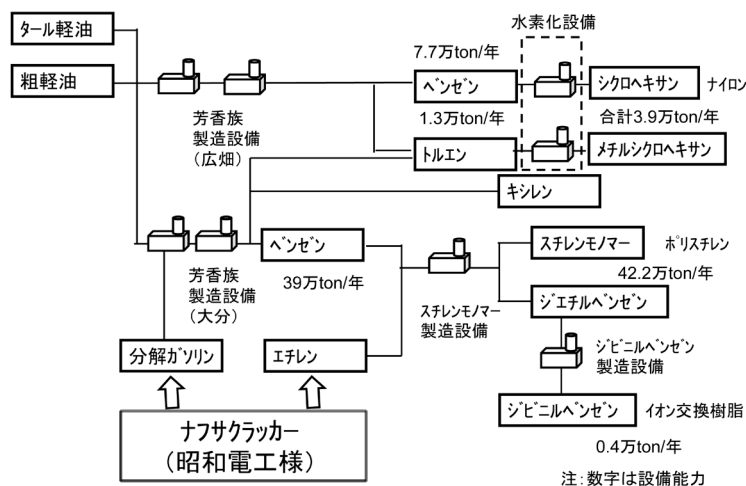


図8 軽油からの化学製品製造

2.7 軽油からの化学製品

図8に、軽油から化学製品の製造工程を示します。製鉄所のコークス炉で発生した粗軽油と、タール蒸留で発生したター軽油から芳香族製造設備でBTXを製造しますが、広畑ではベンゼン・トルエンから更にシクロヘキサン・メチルシクロヘキサンを製造しています。大分ではコンビナートで連携している昭和電工様からの分解ガソリンを加えているのが特徴であり、更に製造したベンゼン、昭和電工様からのエチレンを使用してスチレンモノマーを製造して、その副産物であるジエチルベンゼンからジビニルベンゼンを製造しています。

2.8 スチレンモノマーとジビニルベンゼン

ベンゼンとエチレンは、アルキル化反応（ベンゼン環にエチル基を取り込む反応）後に蒸留することにより、エチルベンゼンとジエチルベンゼンが得られます。スチレンモノマー

はエチルベンゼンを脱水素反応させることで得られ、お客様の工場で製造される様々な樹脂の原料となります。これらの一部は使用後、廃プラとして回収され、コークス炉で再使用されています。

ジビニルベンゼンはジエチルベンゼンを脱水素化反応させることで得られ、お客様の工場でイオン交換樹脂等に加工され、発電所や工場ボイラーの純水製造設備、電子材料や医薬品製造用の超純水製造設備等に利用されています。（図9）

3 石炭化学（多環芳香族化合物）を基礎に電子産業素材へ

3.1 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基2個以上を持つ化合物で、硬化剤との化学反応により、接着性・耐熱性・耐薬

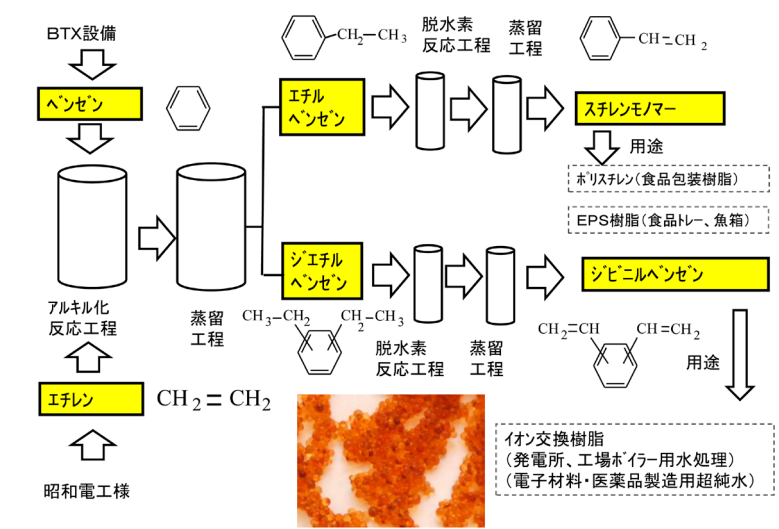


図9 スチレンモノマーとジビニルベンゼン

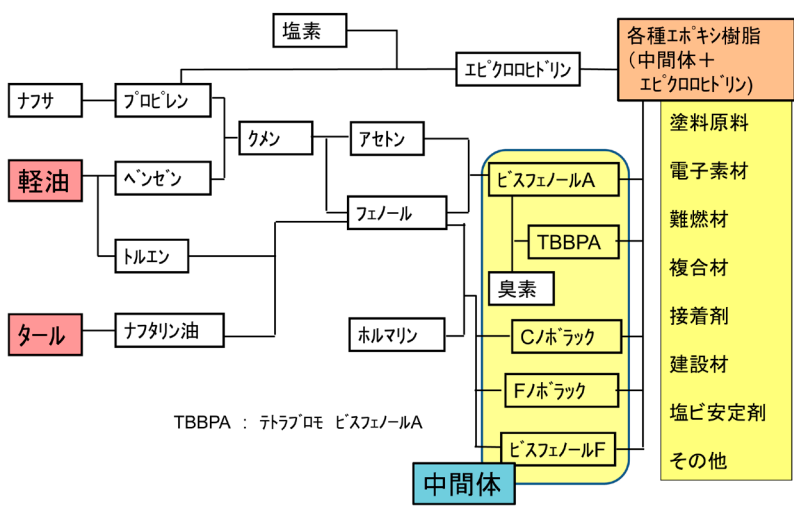


図10 エポキシ樹脂の製造

品性・電気絶縁性に優れ、硬化後の収縮が少ない等の特長を活かして、様々な分野で使用されております。

図10は、エポキシ樹脂の製造について、原料から製品までの流れを示したものです。エポキシ樹脂の製造には、フェノールおよびアセトンから合成したビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応させる方法があります。弊社はタール蒸留で培った技術を基盤に各種の芳香族製品を保有しており、その誘導体の一つであるビスフェノールAの川下展開を図るために、下流技術であるエポキシ樹脂製造にもアプローチして参りました。

エポキシ樹脂の製造には、要求される機能に応じて基本骨格であるビスフェノールAをベースに、フェノールを用いた多様な中間体原料等を組み合わせて製品を得ることが出来ます。製品のひとつ難燃性樹脂は、一般的にはハロゲン系原料

を添加して製造されていますが、弊社では早くからハロゲンフリーの難燃材を製造しており、回路基板材料として幅広く採用されております。

今後は、インフラ補修や航空機・自動車への複合材料のマトリックス樹脂としての有効利用が期待されています。

3.2 FPC (Flexible Printed Circuits) 用銅張積層板

フレキシブルプリント基板 (以下、FPC) 用の重要部品、銅張積層板は携帯電話・スマートフォンの膨大な情報を正確に伝達するために大切な役割を果たす部品です。

弊社ではタール留分としての多環芳香族化合物の分離・誘導を長年手掛けており、その知見を活かせる新しい事業分野を探す中で、このFPCの世界では、ポリイミドの優れた機能が活かしておらず、我々の多環芳香族に関する知見が活か

るのではないかと考えました。

ポリイミド樹脂は、図11のような構造式を持ち、このR及びR'が芳香族の場合を、「芳香族ポリイミド」と呼んでおり、工業的に利用されるほとんどはこれです。イミド結合により直接結合された芳香族環は共役構造を取るため、剛直で強固な構造を持ちます。また、芳香族環が同一平面に配列して分子鎖が互いに密に充填され、極性の高いイミド結合が強い分子間力を持つことから、分子鎖間の結合力も強固です。この強固な分子構造と分子間力の双方により、ポリイミドは通常の高分子にない優れた化学的・物理的性質、破格の高強度、耐熱性を持ち、電気絶縁性にも優れています。

当時、ポリイミド樹脂は、FPCとして航空・宇宙・軍事の最先端機器の他、カメラ・オーディオ機器等で採用が始まっていました。それは、導電体である銅箔と、耐熱性・寸法安定性に優れた絶縁体のポリイミド樹脂を、エポキシ樹脂等のできた接着剤で貼りあわせた「3層式FPC」であり、接着剤を使用していることからポリイミド樹脂の特長（耐熱性・寸法安定性・接着信頼性・耐屈曲性）を活かすことができず、かつ厚みも大きいものでした。

この3層構造から接着剤を除くことができれば、その耐熱性・寸法安定性・耐屈曲性等の特長を、より広い分野、特に電子通信分野で活かすことができると考えた訳です。3層構造では、熱膨張係数の問題以外にも、エポキシ樹脂の厚みが増加しやすいこと、エポキシ樹脂はガラス転移温度が低く寸法が増加しやすいことが欠点として考えられました。

現在の銅箔とポリイミド樹脂はほぼ同等の熱膨張係数を保有していますが、開発初期には相違がありました。開発を始めて1年で、目標とした熱膨張係数を有し、FPCとして要求される機械物性・寸法安定性を兼ね揃えた低熱膨張ポリイミド樹脂の開発に成功しています^{2,3)}。

2層銅張積層板市場においては、現在でも31%の世界トップシェアを維持しております。

3.3 液晶用ブラックマトリクス材料

現在、家庭のテレビの多くは液晶タイプであると思います。液晶テレビの画像をきれいなものにするには、ひとつひとつの画素の赤・緑・青インキも大切ですが、画素を区分けするこの黒い線が細く高い精度で構成されることが重要です。

この高精細性を評価され、弊社は市場シェアではNo1の地位を頂いております。

弊社は、旧新日鐵と1984年から、製鉄プロセスから発生する資源を原料とするポリマーを共同開発していました。開発コンセプトは、タール中の芳香族化合物「フルオレン」を有効活用し、新規の耐熱ポリマーを開発するというもので、様々なアイデアの中から高耐熱性ポリマーの欠点である加工性を補えるカルドポリマーに注目したことが、次に御紹介する液晶用ブラックマトリクス事業の発端でした。カルドとはラテン語で「蝶番」（ちょうつがい）を意味し、炭素原子に4つの芳香環が結合したものです。当時、カルド樹脂は、航空宇宙材料への要求の強い米国・ソビエトで研究されていましたが、企業化を果たしたところはほとんどありませんでした。

弊社も当初からブラックマトリクスを対象としたのではなく、液晶パネル用のカラーフィルター保護膜としてカルド型のエポキシアクリレート樹脂を開発完了し採用されましたが、①歩留改善による使用量低下、②競合材料の出現、③毎年の値引き要求、によって収益力は直ぐに低下していきました。エポキシアクリレートは、タール中に含まれるフルオレンを原料とし、何段階かの加工工程を経て、合成していました（図12）。

当時、ブラックマトリクスとしては、クロム蒸着による

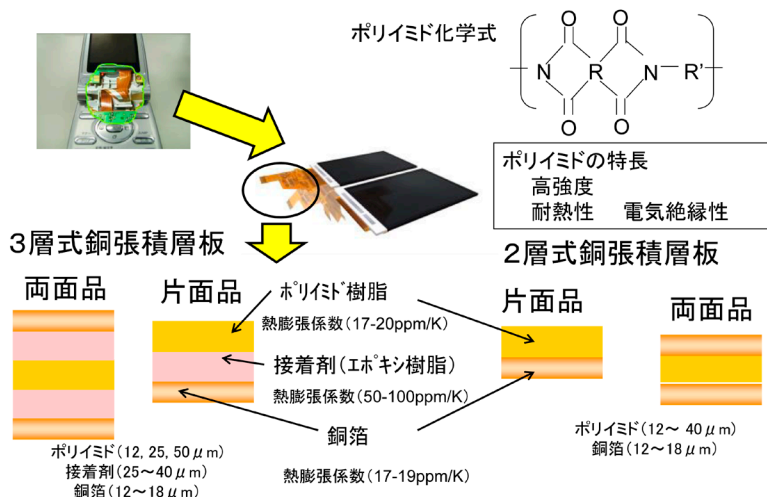


図11 フレキシブルプリント基板用銅張積層板 (Flexible Printed Circuits)

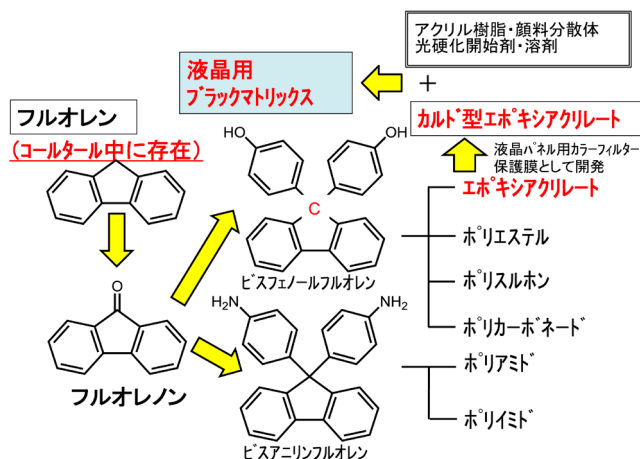


図12 液晶用ブラックマトリックス材料

ものが市場で広く認知されておりましたが、その絶縁性や環境負荷を改善するために取り組んだのが、現在事業の柱となっているブラックレジスト開発です。1997年には、絶縁カーボンを使用した顔料分散型の高解像性ブラックインキを他社に先駆けて投入しました。大型液晶パネル用大型ガラスにクロム蒸着を行うには、蒸着用装置が大型になり、設備費や生産性の問題から、にわかに弊社のブラックレジストへの期待が高まり、顧客に近い開発・対応を継続することで、トップシェアを獲得するに至っております。

液晶用ブラックマトリックス材料は、合成したカルド型エポキシアクリレートにアクリル樹脂・顔料分散体・光硬化開始材・溶剤を加えて製造されます。

4 新しい素材へ

ここまで、弊社が手掛けてきた石炭化学を発展させた製品を御紹介しましたが、次世代に向けた開発も御紹介します。

4.1 有機EL材料

有機ELは、陽極と陰極の間に、正孔輸送層・発光層・電子輸送層を置き、微電圧をかけ発光層の分子を励起状態にすることにより、基底状態に戻る時の発光現象を利用したものです。R (赤) G (緑) B (青) の発光色は、各々の発光波長の異なる材料を使用することで実現できます。

詳しい発光原理等は省略致しますが、皆さんが御覧になっているテレビ等のディスプレイは、R (赤) G (緑) B (青) のセルを縦横に多数配列して画像を作り出しています。有機ELディスプレイも同様にRGBのセルを縦横に配列することで画像を作り出していますが、それには2通りの方式があります。

有機ELディスプレイで画像を作り出す方式は、RGBの各

画素をガラス基板上に個別に有機EL材料で構成し、各々を個別に駆動することで画像を形成する「RGB塗分け方式」と、RGBの有機EL材料を積層することで得られる白色画素をガラス基板上に構成し、各々を個別に駆動しカラーフィルターを通してRGB発光を得ることで画像を形成する「白色+CF方式」があります。また、「白色+CF方式」で使われるRGBの有機EL材料を積層することで得られる白色画素は、それ自体を大きくすることにより、有機EL照明としての応用が可能になります。

有機EL発光には、蛍光と燐光の2種類があり、燐光発光が発光効率面で勝っていることは知られております。しかし、青色燐光材料は、通常の淡い青の材料は既に開発されてきていますが、ディスプレイとしてより深みのある青を表現するために、また白色をよりきれいにみせるためには、ディープブルー材料の開発が不可欠です。青色は、高い励起状態から基底状態に落ちる現象を利用するため、材料を安定化させることが難しく、現在、この青色燐光材料は世界中で開発競争になっております。

4.2 メソポーラスカーボンナノデンドライト

弊社は、燃料電池車等に搭載される燃料電池セルの白金触媒の反応効率を大幅に改善することが期待されている多孔質炭素材料（メソポーラスカーボンナノデンドライト）の開発を行っています。燃料電池車の燃料水素と酸素の反応は白金を触媒とした反応であり、触媒である白金の近傍に反応物質である酸素、電子、水素イオンが円滑に入っている構造体であることと、この触媒白金や担持体が剥離・崩壊しないことが重要です（図13）。

理想の担持体構造実現にむけて、弊社は硝酸銀とアセチレンを反応させて前駆体となる銀アセチリドを製造・加熱分解し、銀を回収することにより、多孔質炭素材料を製造する開発を行っています。多孔質材料は、グラフェンシートで仕切られた細孔を持つ、ナノ樹状体（デンドライト）構造を実現し、高い導電性、耐久性、ガス拡散性を有しております。グラフェンシートは微細な樹木構造となっており、触媒はこれらのメソ孔に担持されます。各種の電池材料や触媒担体、ガス吸収材料等として、幅広い分野への応用が期待されており、次世代の環境対応型自動車として注目を集めている燃料電池車で用いられる燃料電池の材料としても、検討を進めています。

この材料は、分子科学研究所 西信之名誉教授が長年研究された技術を元に得られた共同研究の成果であることを、西先生への感謝の気持ちとともに、申し添えておきます。⁴⁾

以上、弊社がタール蒸留からスタートし、電気炉用黒鉛電極の製造を発展させることを通じて鉄スクラップの循環型社

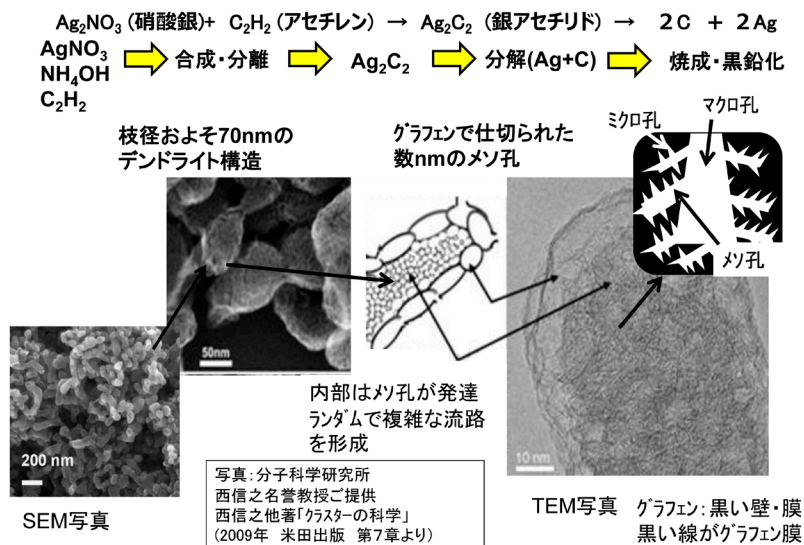


図13 多孔質炭素材料（メソポーラスカーボンナノデンドライト）

会構築へ貢献し、軽油加工でも様々な加工品を生産し、コークス炉から出る副産物を余す所なく利用して、鉄鋼を中心とした資源を無駄にしない循環型社会の構築に貢献してきたことを、また、石炭化学から発展させた技術で、お客様の製品のエネルギー効率化・環境にやさしい製品の供給に取り組んできたことを御紹介しました。今後も、鉄鋼業とともに石炭化学を発展させていきたいと考えております。

尚、本稿は、主に弊社讃井政博執行役員と関係者にまとめてもらいました。この場を借りて、感謝しておきたいと思います。

参考文献

- 1) カーボンブラック協会：カーボンブラック便覧 第3版, 平成7年4月15日 巻頭の「ファーネス法反応炉のイラスト」
- 2) 桑嶋健一：東京大学COEものづくり経営研究センター MMRC Discussion Paper No.95
- 3) 大河内記念会：第62回大河内賞（平成27年度）受賞実績報告書
- 4) 西信之, 佃達哉, 斉藤真司, 矢ヶ崎琢磨：クラスターの科学, 米田出版, (2009), 127.

(2016年3月29日受付)